

日本国特許庁

JP99/6891

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 FEB 2000	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

09/622001
1998年12月11日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第353621号

出願人
Applicant(s):

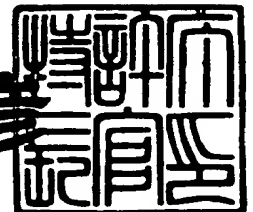
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3094669

【書類名】 特許願

【整理番号】 P98DC075

【提出日】 平成10年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D307/33

【発明の名称】 ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体の製造法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市別所本町 19-21

 【氏名】 石井 康敬

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市藤白台 3丁目 1番地 B20-206号

 【氏名】 岩浜 隆裕

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市新在家中の町 6-20

 【氏名】 中野 達也

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

 【代表者】 児島 章郎

【代理人】

 【識別番号】 100101362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 後藤 幸久

 【電話番号】 06-242-0320

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 053718

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

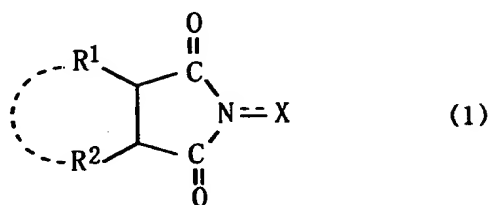
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン誘導体の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子状酸素の存在下、下記式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)で表されるイミド化合物を触媒とし、下記式 (2)

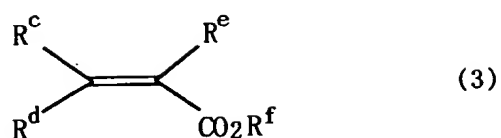
【化 2】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるアルコールと、下記式 (3)

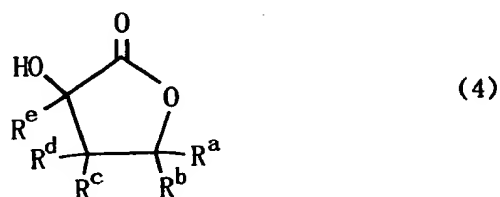
【化 3】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 R^c と R^d 、 R^c と R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素二重結合とともに環を形成してもよい)

で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、下記式 (4)

【化 4】



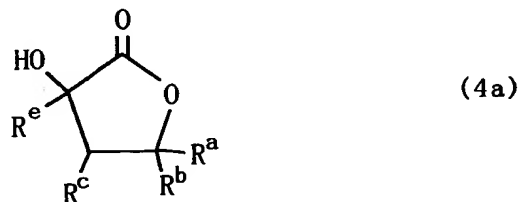
(式中、 R^a 、 R^b は前記に同じ。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示し、 R^c と R^d 、 R^c と R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素単結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

【請求項 2】 金属化合物を助触媒として用いる請求項 1 記載の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

【請求項 3】 下記式 (4a)

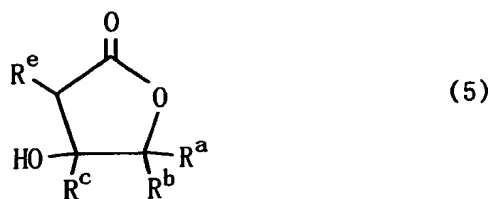
【化 5】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。 R^c 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示し、 R^c と R^e は、互いに結合して、隣接する炭素-炭素単結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒中に溶解させ、下記式(5)

【化6】

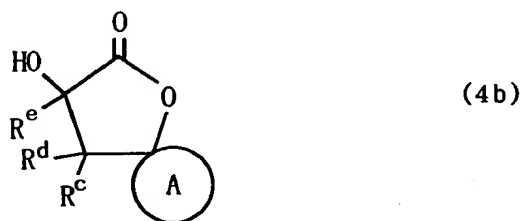


(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法。

【請求項4】 下記式(4b)

【化7】



(式中、環Aは非芳香族性炭素環を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 R^c と R^d 、 R^c と R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素単結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医薬、農薬その他の精密化学品の原料などとして有用なヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法、及び新規な α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法として、いくつかの方法が知られている。例えば、ヨーロッパ特許公開公報第2103686号には、グリオキシル酸とイソブチレンとを反応させてパントラクトンを合成する方法が開示されている。特開昭61-282373号公報には、グリオキシル酸水化物と ϵ -ブチルアルコールとを反応させて同じくパントラクトンを製造する方法が開示されている。テトラヘドロン (Tetrahedron)、933 (1979) には、4-ヒドロキシ-2-メチル-5, 5, 5-トリクロロ-1-ペンテンを加水分解して2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンテン酸とし、次いでこれを塩酸存在下で環化することによりパントラクトンを合成する方法が報告されている。さらに、日本化学会春期年会講演予講集II、第1015頁 (1998年) には、 α -アセトキシ- α , β -不飽和カルボン酸エステルと2-プロパノールの混合液に光照射すると、対応する α -アセトキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン誘導体が生成することが報告されている。しかし、上記の各方法は、一般に原料の入手が容易でなかったり、反応に特殊な条件を必要とする。

【0003】

また、 α 位にヒドロキシル基を有し且つ γ 位に非芳香族性炭素環が結合したスピロタイプの γ -ブチロラクトン誘導体は知られていない。さらに、 β 位にヒドロキシル基を有する γ -ブチロラクトン誘導体を簡易に且つ効率よく得る方法も知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、入手容易な原料から温和な条件下で α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、 γ 位に非芳香族性炭素環が結合したスピロタイプの α -

ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を簡易に効率よく製造する方法を提供することにある。

【0005】

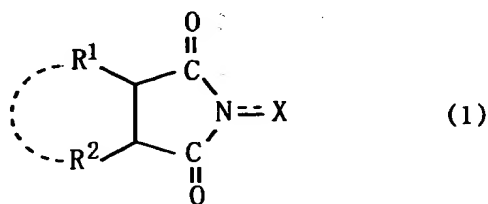
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、分子状酸素の存在下、特定構造のイミド化合物を触媒として、アルコールと α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させると、温和な条件で対応する α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を得られること、及び前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒に溶解させることにより、簡易に且つ効率よく対応する β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体に異性化できることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明は、分子状酸素の存在下、下記式(1)

【化8】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個結合していてもよい)で表されるイミド化合物を触媒とし、下記式(2)

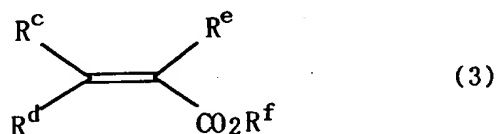
【化 9】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表されるアルコールと、下記式 (3)

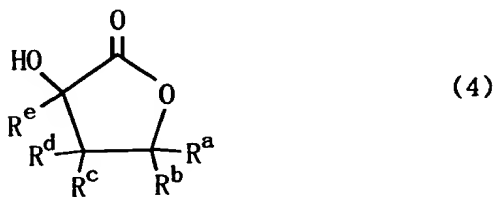
【化 10】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 R^c と R^d 、 R^c と R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素二重結合とともに環を形成してもよい)

で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させて、下記式 (4)

【化 11】



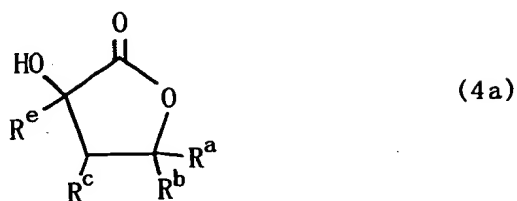
(式中、 R^a 、 R^b は前記に同じ。 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示し、 R^c と R^d 、 R^c と R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素単結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法を提供する。この方法において、金属化合物を助触媒として用いてもよい。

【0007】

本発明は、また、下記式 (4a)

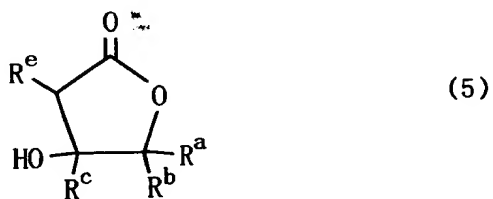
【化 12】



(式中、 R^a 、 R^b は、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示し、 R^a 、 R^b は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい。 R^c 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示し、 R^c と R^e は、互いに結合して、隣接する炭素-炭素単結合とともに環を形成してもよい)

で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を溶媒中に溶解させ、下記式 (5)

【化 13】



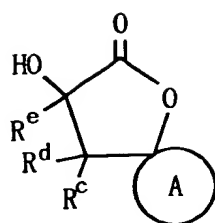
(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法を提供する。

【0008】

本発明は、さらに、下記式 (4b)

【化 14】



(4b)

(式中、環Aは非芳香族性炭素環を示し、 R^c 、 R^d 、 R^e は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 R^c と R^d 、 R^c と R^e は互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素-炭素単結合とともに環を形成してもよい)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

〔イミド化合物〕

本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、触媒として前記式(1)で表されるイミド化合物を用いる。式(1)において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0010】

アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0011】

アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度、のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

【0012】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

【0013】

前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記式(1)において、 R^1 及び R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0014】

前記一般式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

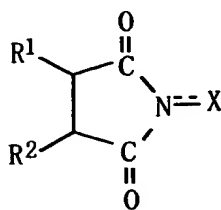
【0015】

前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示される N-置換環状イミド基がさらに 1 又は 2 個結合していてもよい。例えば、 R^1 又は R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する 2 つの炭素原子を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 及び R^2 が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する 2 つの炭素原子を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

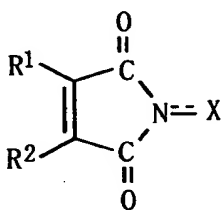
【0016】

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

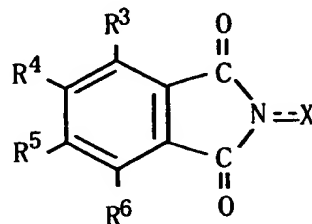
【化 15】



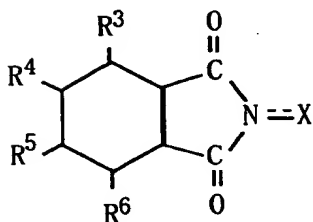
(1a)



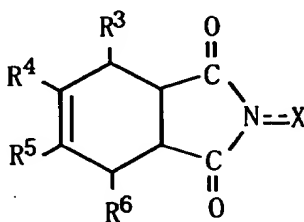
(1b)



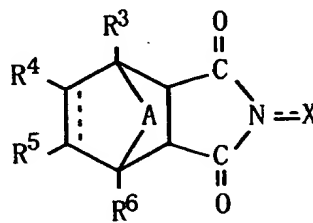
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式 (1f) 中、A はメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 は前記に同

じ。式 (1c) のベンゼン環には、式 (1c) 中に示される N-置換環状イミド基がさらに 1 又は 2 個結合していてもよい)

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数 1 ～ 6 程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数 1 ～ 4 程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数 1 ～ 4 程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が 1 ～ 4 程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数 1 ～ 6 程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数 1 ～ 4 程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 R^1 及び R^2 が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の 5 ～ 12 員環が好ましい。

【0017】

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

【0018】

式 (1) で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

【0019】

前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不

飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸（1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物）、1, 2, 3, 4-シクロヘキサントトラカルボン酸 1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物（脂環式多価カルボン酸無水物）、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物（脂環式多価カルボン酸無水物）、無水フタル酸、テトラブプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリト酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0020】

特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

【0021】

式（1）で表されるイミド化合物は一種又は二種以上使用できる。前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、前記式（2）で表されるアルコール、及び前記式（3）で表される α , β -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物1モルに対して0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.4モル程度であり、0.05~0.35モル程度である場合が多い。

【0022】

〔助触媒〕

本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、前記イミド化合物とともに、助触媒として金属化合物を用いてもよい。前記イミド化合物と金属化合物とを併用することにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【0023】

この金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1～15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素(Li、Na、Kなど)、2族元素(Mg、Ca、Sr、Baなど)、3族元素(Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など)、4族元素(Ti、Zr、Hfなど)、5族元素(Vなど)、6族元素(Cr、Mo、Wなど)、7族元素(Mnなど)、8族元素(Fe、Ruなど)、9族元素(Co、Rhなど)、10族元素(Ni、Pd、Ptなど)、11族元素(Cuなど)、12族元素(Znなど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3～12族元素)が含まれる。なかでも、周期表5～11族元素、特に、6族、7族及び9族元素が好ましく、とりわけ、Mo、Co、Mnなどが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されないが、0～6価程度である場合が多い。

【0024】

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物；有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、アルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル(アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、H₂O(アコ)、ホスフィン(トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど)のリン化合物、N H₃(アンミン)、NO、NO₂(ニトロ)、NO₃(ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物

物などが挙げられる。

【0025】

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、モリブデン化合物の例としては、水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸又はその塩、リンモリブデン酸又はその塩、ケイモリブデン酸又はその塩などの無機化合物；モリブデンカルボニル、ビス（アセチルアセトナト）ジオキソモリブデン、クロロトリカルボニル（ η -シクロペンタジエニル）モリブデン、ジプロモビス（ η -シクロペンタジエニル）モリブデンなどの錯体等の0～6価のモリブデン化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト、バナジウム又はモリブデン化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。特に、2価の金属化合物（例えば2価のコバルト化合物）と3価の金属化合物（例えば3価のコバルト化合物）とを組み合わせる用いることにより、目的化合物の収率や選択率を向上させることができる。

【0026】

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記式（2）で表されるアルコール、及び前記式（3）で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物1モルに対して、0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル、さらに好ましくは0.002～0.1モル程度であり、0.005～0.05モル程度である場合が多い。

【0027】

〔酸素〕

反応に用いる分子状酸素としては、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性、経済性などの点から、空気を使用するのが有利である。分子状酸素は前記式(2)で表されるアルコール及び式(3)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体のうち少量用いる方の化合物に対して過剰モル使用してもよい。

【0028】

〔アルコール〕

前記式(2)中、 R^a 、 R^b における炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1~20程度(好ましくは炭素数1~10程度、さらに好ましくは1~6程度)の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基(アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基);シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数3~15程度の脂環式炭化水素基;フェニル、ナフチルなどの炭素数6~14程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシ基、置換オキシ基(例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など)、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基(例えば、メチル、エチル基などの C_{1-4} アルキル基など)、シクロアルキル基、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル基など)、複素環式基などを有していてもよい。

【0029】

R^a 、 R^b における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環(例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ

—4 H—クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフエン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4—オキソ—4 H—チオピランなどの6員環、ベンゾチオフエンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。

【0030】

R^a 、 R^b が、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環などの3～20員（好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～15員、特に5～8員）程度の非芳香族性炭素環（シクロアルカン環及びシクロアルケン環）などが挙げられる。これらの環は置換基（例えば、ハロゲン原子、メチル基などの C_{1-4} アルキル基、メトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基等）を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

【0031】

前記式(2)で表されるアルコールとしては、広範囲の第1級又は第2級アルコールが挙げられる。第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1—プロパノール、1—ブタノール、2—メチル—1—プロパノール、1—ペンタノール、1—ヘキサノール、1—オクタノール、1—デカノール、1—ヘキサデカノール、2—ブテン—1—オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1～30（好ましくは1～20、さらに好ましくは1～15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2—シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、2—フェニルエチルアルコール、3—フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；

2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

【0032】

第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、2,3-ブタンジオールや2,3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数3~30（好ましくは3~20、さらに好ましくは3~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、2-シクロヘキセン-1-オールなどの3~20員（好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員）程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール；1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第2級アルコール；1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第2級アルコールなどが含まれる。

【0033】

好ましいアルコールには、第2級アルコール（例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコールなどの脂肪族第2級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどの脂環式第2級アルコール、1-フェニルエタノールなどの芳香族第2級アルコール）が含まれる。

【0034】

〔 α , β -不飽和カルボン酸誘導体〕

前記式(3)中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f における炭化水素基としては、前記 R^a 、 R^b における炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は前記置換基を有していてもよい。好ましい炭化水素基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ビニル、アリル基などの炭素数1~6程度（特に、炭素数1~4程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；フェニル基などが含まれる。

【0035】

R^c と R^d が互いに結合して隣接する炭素原子とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの3～20員程度の非芳香族性炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

【0036】

R^c と R^e が互いに結合して隣接する炭素-炭素二重結合とともに形成する環としては、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン環などの3～20員程度のシクロアルケン環などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

【0037】

式(3)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メチル-2-ブテン酸；3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチルなどの3-メチル-2-ブテン酸エステル；2-ペンテン酸；2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチルなどの2-ペンテン酸エステル；2-オクテン酸；2-オクテン酸メチル、2-オクテン酸エチルなどの2-オクテン酸エステルなどの炭素数2～8程度の α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのエステル（ C_{1-6} アルキルエステル、アリールエステルなど）などが挙げられる。

【0038】

[α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造]

本発明の α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法において、反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどの

ニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

【0039】

前記式（2）で表されるアルコールと式（3）で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体との比率は、両化合物の種類（価格、反応性）や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、アルコールを α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体に対して過剰（例えば、2～50モル倍程度）に用いてもよく、逆に、 α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体をアルコールに対して過剰に用いてもよい。

【0040】

本発明の方法は比較的温和な条件であっても円滑に反応が進行する。反応温度は、前記アルコール化合物及び α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体の種類などに応じて適宜に選択でき、例えば、0～150℃、好ましくは30～100℃程度である。反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1～100 atm（例えば、1.5～80 atm）、好ましくは2～70 atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分～48時間程度の範囲から適宜に選択できる。

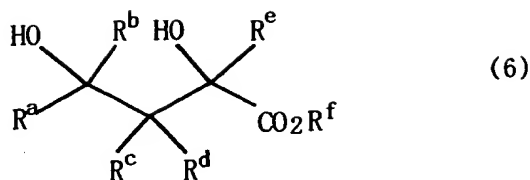
【0041】

反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【0042】

本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式（6）

【化 16】



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

で表される α 、 γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する。この化合物は、系内で生成した前記式(2)で表されるアルコールに対応する1-ヒドロキシアルキルラジカルが、式(3)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体の β 位を攻撃して付加するとともに、付加により α 位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより生成するものと推測される。そして、生成した式(6)で表される α 、 γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体が反応条件下で閉環することにより目的物である α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体が生成する。

【0043】

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0044】

なお、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、式(6)で表される α 、 γ -ジヒドロキシカルボン酸誘導体を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。溶媒としては、特に限定されず、前記の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコールなどを使用できる。この場合の反応温度は、例えば0～150℃、好ましくは30～100℃程度である。

【0045】

[α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体]

前記式 (4b) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体において、環 A は非芳香族性炭素環を示す。非芳香族性炭素環には、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環などの 3~20 員（好ましくは 3~15 員、さらに好ましくは 5~15 員、特に 5~8 員）程度の非芳香族性炭素環（シクロアルカン環及びシクロアルケン環）などが含まれる。これらの環は置換基（例えば、ハロゲン原子、メチル基などの C_{1-4} アルキル基、メトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基等）を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。 R^c 、 R^d 、 R^e における炭化水素基は前記と同様である。

【0046】

式 (4b) で表される化合物の代表的な例としては、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ [4. 4] ノナン、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ [4. 5] デカン、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ [4. 7] ドデカンなどが挙げられる。

【0047】

式 (4b) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、前記本発明の方法において、原料アルコールとして対応する脂環式アルコールを用いることにより製造できる。この化合物は、医薬、農薬その他の精密化学品の原料などとして利用できる。

【0048】

【 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造】

本発明の β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法では、前記式 (4) で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体のうち、 R^d が水素原子である化合物、すなわち、前記式 (4a) で表される化合物を溶媒中に溶解させる。

【0049】

溶媒としては、特に限定されず、例えば前記の溶媒を使用できる。反応系に、水を少量添加したり、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、ヘ

テロポリ酸、陽イオン交換樹脂などの酸を触媒量添加することにより反応速度を速くすることができる。

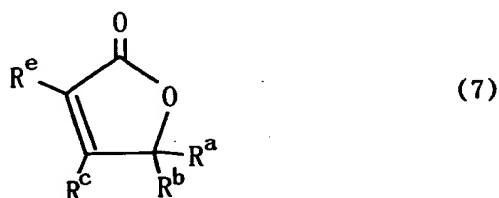
【0050】

反応温度は、例えば0～150℃、好ましくは20～100℃程度である。室温～40℃程度であっても反応は円滑に進行する。

【0051】

反応液中に、下記式(7)

【化17】



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^e は前記に同じ)

で表される α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトン誘導体が認められることから、この異性化反応は、前記式(4a)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の脱水反応により上記式(7)で表される α 、 β -不飽和- γ -ブチロラクトン誘導体が生成し、次いでこの化合物が水和されることにより進行するものと推測される。

【0052】

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0053】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体入手しやすい原料から温和な条件下で効率よく製造できる。

また、 β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体から簡易に且つ効率よく製造できる。

【0054】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0055】

実施例 1

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 3 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.003 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.015 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 12 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率 1.5% で、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 75% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 81% であった。

【0056】

実施例 2

アクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 4 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.06 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、60℃で 5 時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2,4-ジヒドロキシ-4-メチルペンタン酸エチルが収率 1% で、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 43% で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は 53% であった。

【0057】

実施例 3

メタクリル酸エチル 3 ミリモル、2-プロパノール 4 ml、N-ヒドロキシフタルイミド 0.6 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.015 ミリモル、コバルトアセチルアセトナト (III) 0.045 ミリモル、及びアセトニトリル 1 ml の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧)、70℃で 5 時間攪拌した。反応液中の生成

物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、2, 4-ジヒドロキシ-2, 4-ジメチルペンタン酸エチルが収率1%で、 α -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンが収率65%で生成していた。メタクリル酸エチルの転化率は85%であった。

[α -ヒドロキシ- α , γ , γ -トリメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ δ : 1.46 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.10 (d, 1H, $J=14\text{ Hz}$), 2.32 (d, 1H, $J=14\text{ Hz}$), 2.91 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ δ : 26.2, 29.0, 48.4, 74.9, 82.3, 178.6。

【0058】

実施例4

アクリル酸エチル3ミリモル、シクロペンタノール1.5ml、N-ヒドロキシフタルイミド0.6ミリモル、酢酸コバルト(II)0.003ミリモル、コバルトアセチルアセトナト(III)0.015ミリモル、及びアセトニトリル2mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃で7時間攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナンが収率53%で生成していた。アクリル酸エチルの転化率は83%であった。

[3-ヒドロキシ-2-オキソ-1-オキサスピロ[4.4]ノナンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.67-1.94 (m, 7H), 2.08-2.11 (m, 1H), 2.25-2.31 (dd, $J=12.8\text{ Hz}$, $J=10.4\text{ Hz}$, 1H), 2.53-2.58 (dd, $J=12.8\text{ Hz}$, $J=8.06\text{ Hz}$, 1H), 3.73 (br, 1H), 4.58-4.63 (dd, $J=8.06\text{ Hz}$, $J=10.4\text{ Hz}$, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 23.2, 24.2, 38.6, 39.1, 40.8, 68.9, 92.2, 177.1。

【0059】

実施例 5

α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン 3 ミリモルをアセトニトリル 1 ml に溶解させ、水と濃硫酸を各 1 滴添加し、30℃で 30 分攪拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、 β -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンが収率 20% で、2, 5-ジヒドロ-5, 5-ジメチル-2-フランオンが収率 22% で生成していた。 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンの転化率は 42% であった。

[β -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.39 (s), 1.45 (s), 2.49 (dd), 2.98 (dd), 2.95 (s), 4.13 (dd)。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を入手容易な原料から温和な条件下で製造する。

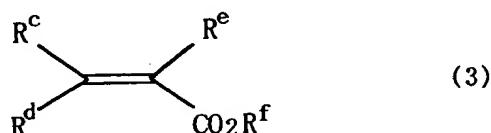
【解決手段】 分子状酸素の存在下、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を触媒として、下記式(2)

【化1】



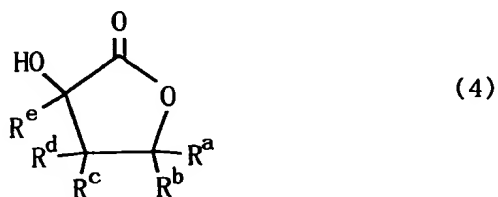
(式中、 R^a 、 R^b は、水素原子、炭化水素基などを示す)で表されるアルコールと、下記式(3)

【化2】



(式中、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は、水素原子、炭化水素基などを示す)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体とを反応させ、下記式(4)

【化3】



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e は前記に同じ)で表される α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体を生成させる。前記 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体は、対応する β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体に容易に異性化できる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100101362
【住所又は居所】 大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル2
02 後藤特許事務所
【氏名又は名称】 後藤 幸久

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

